

⑫ 公表特許公報(A)

平5-504592

⑬ 公表 平成5年(1993)7月15日

⑭ Int.Cl.⁵
C 08 F 240/00
8/04
C 08 L 23/08

識別記号
MPV
MGB
LCP

庁内整理番号
8416-4J
7167-4J
7107-4J※

審査請求有
予備審査請求有

部門(区分) 3(3)

(全 12 頁)

⑮ 発明の名称 水素添加樹脂、接着剤組成物、及び樹脂の製造方法

⑯ 特 願 平3-505133
⑰ 出 願 平3(1991)2月22日

⑱ 翻訳文提出日 平4(1992)8月21日
⑲ 国際出願 PCT/US91/01169
⑳ 国際公開番号 WO91/13106
㉑ 国際公開日 平3(1991)9月5日

優先権主張 ㉒ 1990年2月22日 ㉓ 米国(US) ㉔ 483,471

⑳ 発 明 者 ジョンソン、カールトン・ブレ アメリカ合衆国、70816ルイジアナ州バトン・ルージュ、スタンバ
ント
㉑ 出 願 人 エクソン・ケミカル・パテン アメリカ合衆国、07036-0710ニュー・ジャージー州 リンデン、
ツ・インク イースト・リンデン・アベニュー 1900
㉒ 代 理 人 弁理士 山崎 行造 外2名
㉓ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES(広域特
許), FR(広域特許), GB(広域特許), GR(広域特許), IT(広域特許), JP, KR, LU(広域特許), NL
(広域特許), SE(広域特許)

最終頁に続く

請求の範囲

1. スチレンとインデンを含む芳香族流れと環式ジエンモノマー及び二量体を含む流れとを含む供給物であって、前記芳香族流れが供給物の主成分であるもののコポリマーである、熱重合され水素添加された炭化水素粘着付与剤樹脂。
2. 供給物が、100重量部の芳香族流れと10乃至90重量部の環式ジエン流れから成り、好ましくは100重量部の芳香族流れと10重量部の環式ジエン流れから成る、請求項1の樹脂。
3. 環式ジエン流れがジシクロペンタジエン、シクロペンタジエン、及びメチルシクロペンタジエンを含む、請求項1又は2の樹脂。
4. 10乃至130℃の範囲内の軟化点、300〜1000のGPCによる分子量(Mw)、及び/又は11〜30のセイボルト色度を有する、請求項1乃至3のいずれか1請求項の樹脂。
5. 供給物がさらにC₁〜C₄、非環式ジエン流れを含む、請求項1乃至4のいずれか1請求項の樹脂。
6. 請求項1乃至5のいずれか1請求項の水素添加された炭化水素粘着付与剤樹脂の製造方法であって、スチレンとインデンを含む芳香族流れと環式ジエンモノマー及び二量体を含む流れとを含む供給物であって、前記芳香族流れが供給物の主成分であるものを熱重合することを含む、方法。

7. 前記樹脂をオレフィン系希釈剤、好ましくはC₁〜C₁₂モノオレフィン、の存在下に水素添加し、好ましくは100部の樹脂を15乃至50部のオレフィン系希釈剤の存在下に水素添加する、請求項6の方法。
8. ¹H-NMRによる測定で1〜20%の芳香族水素を有する水準まで樹脂を水素添加する、請求項6又は7の方法。
9. 炭化水素樹脂の製造方法であって、炭化水素樹脂をオレフィン系希釈剤、好ましくはC₁〜C₁₂モノオレフィン、の存在下に水素添加することを含む、方法。
10. 熱重合され水素添加された炭化水素粘着付与剤樹脂であって、スチレンとインデンを含む芳香族流れ、及び環式ジエンモノマー及び二量体及びC₁〜C₄、非環式ジエンから成る群から選択される1種以上の成分を含む流れ、とを含む供給物のコポリマーである、樹脂。
11. 供給物が、100重量部の芳香族流れと10乃至1000重量部の環式ジエン流れから成り、好ましくは100重量部の芳香族流れ、10乃至1000重量部の環式ジエン流れ、及び1乃至100重量部のC₁〜C₄、非環式ジエン流れから成る、請求項10の樹脂。
12. ホットメルト組成物であって、スチレンとインデンを含む芳香族流れと環式ジエンモノマー及び二量体を含む流れ、及び所望によりC₁〜C₄、非環式ジエンから成る群から選択される1種以上の成分を含む流れ、とを含む供給物のコポリマーである、樹脂。

～C、非環式ジエン流れを含む供給物であって、前記芳香族流れが供給物の主成分であるもののコポリマーである、熱重合され水素添加された炭化水素粘着付与剤樹脂、及び

エチレンー不飽和エステルコポリマー、好ましくはエチレンー酢酸ビニル又はエチレンーアクリレート、

を含む、ホットメルト組成物。

13. 100部のエチレンー不飽和エステルコポリマー及び40～400部の樹脂を含む、好ましくは100部の粘着付与剤樹脂及び50～200部のエチレンー不飽和エステルコポリマーを含む、請求項11のホットメルト組成物。

14. 接着剤組成物であって、

ブロックコポリマー、及び

スチレンとその誘導体及びインデンとその誘導体を含む芳香族流れ、シクロペンタジエン及びシクロペンタジエンのアルキル置換誘導体のモノマー、二量体、及び共二量体を含む環式ジエン流れ、及び所望によりC、～C、非環式ジエン流れを含む供給物であって、前記芳香族流れが供給物の主成分であるもののコポリマーである、熱重合され水素添加された炭化水素粘着付与剤樹脂、

を含む、接着剤組成物。

15. 接着剤が、100部のブロックコポリマー及び50～200部の水素添加樹脂、及び所望により可塑剤、好ま

しくは油、を含む、請求項14の接着剤組成物。

16. ホットメルト接着剤組成物であって、

スチレンとインデンを含む芳香族流れと環式ジエンモノマー及び二量体から成る1種以上の成分を含む流れ、及びC、～C、非環式ジエンを含む供給物のコポリマーである、熱重合され水素添加された炭化水素粘着付与剤樹脂、及び

エチレンー不飽和エステルコポリマー、を含む、ホットメルト接着剤組成物。

17. 供給物が、100重量部の芳香族流れ、10乃至1000重量部の環式ジエン流れ、及び1乃至100重量部のC、～C、非環式ジエン流れから成る、請求項16の組成物。

18. 接着剤組成物であって、

ブロックコポリマー、及び

スチレンとインデンを含む芳香族流れ、環式ジエンのモノマー及び二量体から成る群から選択される1種以上の成分を含む流れ、及びC、～C、非環式ジエンを含む供給物であって、好ましくは100重量部の芳香族流れ、10乃至1000重量部の環式ジエン流れ、及び1乃至100重量部のC、～C、非環式ジエン流れから成る供給物のコポリマーである、熱重合され水素添加された炭化水素粘着付与剤樹脂、

を含む、接着剤組成物。

明 細 書

水素添加樹脂、接着剤組成物、及び樹脂の製造方法

発明の背景

本発明は新規な改良された石油樹脂及びそれらの製造方法に関する。特に、本発明は、ブロックコポリマー系ホットメルト接着剤及び膨圧性接着剤、及びエチレンー不飽和エステルコポリマー系ホットメルト接着剤利用の粘着付与剤として適する石油樹脂に関する。本発明は、また、石油樹脂を水素添加する新規な方法にも関する。

接着剤は全ての人々の日常活動において重要な役割を果たしており、テープ、包装物を密閉する手段又は物品、包帯、封筒、ノート、おむつテープ、又は通常の用途のその他の製品のすべてをしっかりと閉めるための手段のような様々な多くの形態で使用される。接着剤に対する重要な性能上の要件は、接着剤が最終使用条件及び支持体への塗布中において、消費者にとって美的に好ましいものである一方で、適切な展着及び接着特性を有していなければならないということである。通常、このような接着剤は粘着付与剤樹脂とポリマーの混合物から製造される。

スチレンとジオレフィンから製造されたブロックコポリマーは接着剤の製造において広く使用されている。典型的なブロックコポリマーは、スチレン/イソブレン/スチレン(SIS)、スチレン/ブタジエン/スチレン(SBS)、水素添加スチレン/ブタジエン/スチレン

(SEBS)などである。種々のブロックコポリマーが使用できるが、SBS及びSISコポリマーが本発明において特に有用であることが判明した。これらのコポリマーは、接着剤を形成するために、典型的には粘着付与剤樹脂及び油とブレンドされる。

エチレンー不飽和エステルコポリマーも接着剤工業において広く使用されている。このようなコポリマーには、エステル基と炭素-炭素二重結合の両方を含む不飽和エステルと共重合したエチレンから成る群を含む。種々のエチレンー不飽和エステルコポリマーが使用できるが、エチレンー酢酸ビニルコポリマーが特に有用であることが判明した。

SBSブロックコポリマーの使用は、適する粘着付与剤樹脂を見分けるという点に関して接着剤工業にとってやっかいであることが分かった。SISコポリマーを使用する接着剤の製造においては、脂肪族粘着付与剤樹脂を成功裡に使用できることが知られている。残念ながら、脂肪族樹脂は、淡色の接着剤に対する要件は満たしているが、許容可能な接着剤を形成するための、SBSコポリマーとの適切な相溶性を有していない。

SISコポリマーと比較してSBSコポリマーの高い中間ブロック溶解パラメーター成分のために、SBS系においては所望の接着特性が脂肪族粘着付与剤樹脂とでは存在しないことが判明した。比較的低い溶解パラメーターを有する脂肪族粘着付与剤樹脂はSISコポリマー

の中間ブロックと相溶性であるが、SBSコポリマーの高い溶解パラメーターの中間ブロックとは限られた相溶性しか示さない。この問題は、多くの配合物における油の使用によって緩和される。より芳香族濃度の高い粘着付与剤樹脂を使用した場合、特に油の存在下において、SBSコポリマーを使用してより相溶性の高いブレンドが形成される。

芳香族の粘着付与剤樹脂への導入は、また、多くの用途において有利なより柔らかい接着剤系をもたらす。これは、粘着付与剤樹脂とSBS又はSISの堅いスチレン領域との相互作用によるものであり、プラトモジュラス (plateau modulus) を低下させる。この原理は、比較的高いスチレン含有率を有し、従って、比較的堅いSBS又はSISのいずれのブロックコポリマーにとっても特に重要である。

高濃度の芳香族化合物の粘着付与剤樹脂への導入と関連した正の相溶性特性を利用する試みは、一般に、多くの現代的接着剤中での使用において許容不可能な程高い色濃度を生じさせてきている (英国特許第1,317,989号)。芳香族化合物の粘着付与剤樹脂への導入にともなうこのような問題を解決するための従来の努力は、脂肪族化合物と芳香族化合物の混合物を重合することに向けられてきた。英国特許第1,447,413号には、SBSを含むブロックポリマーと、脂肪族化合物と芳香族化合物の混合物を触媒を使用して重合し水素添加することによ

て得られた粘着付与剤とに基づくホットメルト感圧接着剤組成物が記載されている。しかしながら、そのような混合物の使用によって問題が生じる。芳香族化合物及び脂肪族化合物は無水塩化アルミニウムのようなハロゲン化金属触媒の存在下に容易に重合するが、そのような触媒の使用は粘着付与剤樹脂の使用において悪影響を生じることが判明した。

芳香族化合物の粘着付与剤樹脂への導入にともなう高い色特性のために、そのような樹脂を多くの接着剤系で使用するためには、それらを水素添加してそれらの明度 (color value) を減少させなければならない。重合工程におけるハロゲン化金属触媒の使用は、樹脂中へのハロゲン基の導入をもたらす。このようなハロゲン基は除去するのが非常に困難であり、必要な水素添加プロセスの前に樹脂から除去されない場合、水素添加中に水素添加触媒と結合する。ハロゲン化合物の影響は触媒に対して「毒」であり、これは水素添加活性を減少させ、粘着付与剤樹脂の分解を増加させる。そのような触媒「毒」の結果、水素添加樹脂の色と安定性が悪くなり、かつ分子量が低下する。

欧州特許公開公報第150001号 (EP-A-150001) には、芳香族、脂肪族、及びテルペン化合物の混合物の触媒重合と水素添加によって製造された水素添加樹脂が記載されている。実施例は、SBSブロックコポリマー系接着剤中におけるそのような樹脂の使用を示している。テル

ペン成分は、石油供給物流れの分解に由来するものではなく、値段が高い。欧州特許公開公報第149909号 (EP-A-149909) には、水素添加ブタジエン/スチレンブロックコポリマーを含む感圧接着剤組成物用の樹脂が開示されている。シクロペンタジエン及び誘導体を含む供給物が熱重合され水素添加される。この出願は供給物が芳香族を含んでもよいと記載している。

従って、本発明の目的は、ビニル芳香族成分、環式ジエン成分、及び、所望により、非環式ジエン成分を含む供給物から熱重合された、ハロゲン化合物を含まない、色の薄い石油樹脂を提供することである。本発明のもう一つの目的は、熱重合された石油樹脂の低い色濃度を導くための新規な水素添加方法を提供することである。本発明のさらに別の目的は、新規な、ブロックコポリマーを基材とするホットメルト及び感圧接着剤系を提供することである。本発明のさらに別の目的は、エチレン-不飽和エステルコポリマーを基材とするホットメルト接着剤系を提供することである。

発明の要約

淡色の熱重合された樹脂が、主成分としてのビニル芳香族成分、環式ジエン成分、及び、所望により、非環式ジエン成分を含む供給物から製造できることが判明した。ビニル芳香族成分は、スチレン、スチレンのアルキル置換誘導体、インデン、及びインデンのアルキル置換誘導体を含む流れから成る。環式ジエン成分は、シクロペン

タジエン及びシクロペンタジエンのアルキル置換誘導体のモノマー、二量体、及び共二量体 (codimer) を含む。所望により、C₄~C₆、非環式ジエン成分を導入できる。非環式ジエン流れはブタジエン及びブタジエンのアルキル置換誘導体を含む。

本発明の別の実施態様において、環式ジエン成分が供給原料の主成分であり、ビニル芳香族成分の100重量部に対して環式ジエン成分は1000重量部までの範囲である。

重合に続いて、樹脂はオレフィン系希釈剤の存在下に新規な方法によって水素添加されるが、これは水素添加反応器の温度を上昇させ水素添加プロセスの効率を改善する。

得られる樹脂は、無色に近い色乃至無色であり、優れた熱安定性を有する。本発明による典型的な樹脂は以下の特性を有する：約100~1000のGPCによる重量平均分子量 (M_w)、約100~500の数平均分子量 (M_n)、約1.1の (M_w) / (M_n) 比、及び約10~200℃、好ましくは11~110℃の範囲の環状式軟化点を有する。さらに、このような樹脂は、21~30のセイボルト色度及び¹H-NMRによる測定で1~20%の芳香族水素を有する。

この新規な樹脂を、100部のエチレン-不飽和エステルコポリマーを含む組成物に、40~400部配合して成るホットメルト組成物を提供することも本発明の目的である。

ビニル芳香族とジエンから誘導された繰り返し単位を有するブロックを含むこの新規な樹脂を、ブロックポリマー100部を含む組成物に、10～100部配合して成る感圧接着剤組成物及びホットメルト接着剤組成物を提供することも本発明の目的である。

発明の詳細な説明

上述したように、本発明の石油樹脂は、ビニル芳香族流れ、より少ない量の環式ジエン流れ、及び、所望により、C₃～C₆、非環式ジエン流れを含む供給原料を熱重合することを含む方法によって得られる。別の実施態様においては、供給原料の環式ジエン成分が供給原料の主成分であり、ビニル芳香族成分の100部に対して環式ジエン成分は1000部までの範囲である。

本発明に従って使用される典型的ビニル芳香族流れは、7重量%のステレン、10重量%のステレンのアルキル置換誘導体、13重量%のインデン、9重量%のインデンのアルキル置換誘導体、及び11重量%の非反応性芳香族成分という組成を有する。ビニル芳香族流れは、石油精製所流れを水蒸気分解し、分別蒸留によって135乃至220℃の範囲内で沸騰する留分を分離することによって得られる。

本発明に従って有用な環式ジエン流れは、シクロペンタジエン及びシクロペンタジエンのアルキル置換誘導体のモノマー、二量体、及び共二量体、を含む。供給原料のこの成分は、石油精製所流れを水蒸気分解し、10乃至

210℃の範囲内で沸騰するC₃～C₆留分を分離し、熱ソーキングしてシクロペンタジエン及びアルキル置換シクロペンタジエンを二量体及び共二量体とし、そして蒸留して未反応のC₃～C₆成分を除去することによって得られる。

後述の実施例において使用される供給原料の環式ジエン成分は、シクロペンタジエン及びシクロペンタジエンのアルキル置換誘導体の種々のモノマー、二量体、及び共二量体の混合物を含むが、純粋のリシクロペンタジエンのような単一成分の環式ジエンも使用できることは理解されるであろう。

本発明による有用な非環式ジエン流れは、純粋な形態のブタジエン及びアルキル置換ブタジエン、又はC₃～C₆モノオレフィン及びパラフィンと混合されたブタジエン及びアルキル置換ブタジエンから成る。供給原料のこの成分は、石油精製所流れを水蒸気分解し、分別蒸留によって非環式ジエンを純粋な形態又はC₃～C₆モノオレフィン及びパラフィンと混合された形態で回収することによって得られる。

供給原料の2成分、即ち、ビニル芳香族流れと環式ジエン流れは、約100部のビニル芳香族成分と10乃至1000部の環式ジエン成分を有する混合物にされる。ビニル芳香族と環式ジエン成分の最も好ましい混合物は、66部の環式ジエン成分に対して100部のビニル芳香族成分である。供給混合物は、また、トルエンのような非反応性重

合希釈剤を含むことができる。供給混合物は、選択的に、100部までの非環式ジエン成分を含むことができる。この樹脂供給原料混合物は、160乃至320℃の温度、好ましくは250乃至280℃の温度で10乃至500分、好ましくは60～180分間熱重合できる。熱重合から得られる樹脂溶液は、流れの噴射をとまつか又はともなわずに、150乃至300℃の温度まで加熱することによって、溶媒及び未反応モノマーをストリップされる。得られる樹脂は、80～200℃の軟化点、300～1000のGPCによる重量平均分子量(Mw)、100～500の数平均分子量(Mn)、及び暗色を示す。

この樹脂は、その後、得られる樹脂が¹H-NMRによる測定で約1乃至10%の芳香族水素を含む水準まで水素添加される。芳香族官能基は水素添加プロセスによる作用を受けないか又はその未水素添加状態のに対して99%の程度まで水素添加できる。本発明の新規な水素添加工程は、100部の上述の熱重合からの樹脂、100乃至1000部の溶媒希釈剤、及び5乃至100部のオレフィン系希釈剤を含む混合物を水素添加反応器中で、100乃至350℃、好ましくは210乃至320℃のピーク温度、0.5乃至1.0 VVB、好ましくは0.75乃至1.5 VVBの体積処理量で、水素添加することによって行われる。水素添加供給物に対する最も好ましい成分範囲は、100部の樹脂、100乃至200部の溶媒希釈剤、及び15乃至66部のオレフィン系希釈剤である。水素添加に続いて、この樹脂は

110乃至200℃、好ましくは70乃至130℃の範囲内の軟化点までストリップできる。得られる樹脂は、100～1000のGPCによる重量平均分子量(Mw)、100～500の数平均分子量(Mn)、約2.1の(Mw)/(Mn)比、及び23～30のセイボルト色度のような特性を示す。

オレフィン系希釈剤の存在は、水素添加反応器が水素添加系統の初期に望ましい急速な温度上昇を達成するのを可能にする。この急速な温度上昇は、オレフィン系希釈剤をパラフィンに転化する急速な発熱水素添加反応によるものである。使用されるオレフィン系希釈剤の量は、発熱反応が水素添加反応器の温度を10乃至140℃だけ上昇させるようなものでなければならない。温度上昇は10～110℃の範囲内であるのが好ましい。オレフィン系希釈剤が100～240℃の範囲内の入口温度を有する水素添加反応器中において使用されるとき、水素添加反応器中における望ましいピーク温度は210～321℃の範囲内である。オレフィン系希釈剤はいずれのオレフィンでもよいが、3乃至10の炭素原子、好ましくは5乃至12の炭素原子を有するモノオレフィンが好ましい。溶媒希釈剤はいずれの飽和炭化水素溶媒でもよく、実質的に脂肪族又はシクロ脂肪族が好ましい。水素添加プロセスから得られる溶液は、流れの噴射をとまつか又はともなわずに、150乃至300℃の温度まで加熱することによって、溶媒及びオリグマー物質をストリップされる。

水素添加は、石油樹脂の水素添加に通常使用される公

知の触媒のいずれかの存在下に行うことができる。水素添加工程において使用できる触媒には、ニッケル、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、コバルト、及び白金のような第VIII族金属、タングステン、クロム、及びモリブデンのような第VI族金属、レニウム、マンガン、及び銅のような第VII族金属が含まれる。これらの金属は、単独で又は2種以上の金属が組み合わされた形態で、金属形態又は活性化形態で使用でき、直接或いはアルミナ又はシリカ-アルミナのような固体担持体上に担持させて使用できる。好ましい触媒は、ガンマーアルミナ担持体上の酸化ニッケル-タングステンを含み、120~300 g/lの新鮮な触媒表面積を有し、2~10重量%のニッケルと10~25重量%のタングステンを含むものであり、これは本明細書中に参考として組み入れられる米国特許第4,829,166号に記載されている。水素添加は11~300気圧、好ましくは151~250気圧の水素圧で行われる。

この水素添加プロセスは、無色に近い色乃至無色であり優れた熱安定性を有する石油樹脂を製造するのに有用であることが判明した。水素添加反応器の温度を上昇させるためのオレフィン系希釈剤を使用しない場合、せいぜい15~25のセイボルト色度値しか有していない樹脂が得られることが判明した。このような樹脂は無色からはほど遠く、熱安定性が悪い。

オレフィン系希釈剤の重要性は、それが水素添加の発

熱を加速させること、及びそれが水素添加反応器の長さ方向の初期に発熱を与えるという事実に由来する。初期の発熱を与えることによって、反応器の温度は、オレフィン系希釈剤を使用しない場合よりも、反応器の長さのより長い部分にわたって臨界温度よりも高くなる。この臨界温度は、樹脂分子中の二重結合及び発色団の水素添加をもたらす温度である。従って、オレフィン系希釈剤の水素添加に由来する温度上昇は急速なので、樹脂は熱重合よりもむしろ水素添加をより多く受けるようである。水素添加装置中で重合がさらに生じることは望ましくない。なぜなら、これは水素添加触媒の鈍化と失活をもたらす可能性があるからである。また、水素添加反応器のより多くの割合が臨界温度よりも高く、実際に水素添加に寄与するので、装置の水素添加効率が改善される。

本発明の接着剤組成物の1つの型は、弾性ポリマーがブロックコポリマーである高圧接着剤及びホットメルト接着剤である。ブロックコポリマーはA-B型のものでよい。従って、末端ブロックAが弾性ブロックBに結合すると、A-Bブロックコポリマー単位が形成し、この単位は種々の技術又は種々のカップリング剤によつて結合させてA-B-Aのような構造を与えることができる。この構造は実際には2つのA-Bブロックが尾-尾配列で結合したものである。同様な技術によって、式(A-B)_nX(ここで、Xはハブ又は中心の多官能カップリ

ング剤であり、nは2より大きい数である)を有する放射状ブロックコポリマーを形成できる。カップリング剤技術を使用すると、Xの官能基がA-Bから成る枝の数を決定する。例えば、各Aブロックが1000乃至50,000の平均分子量を有し、各Bブロックが5000乃至450,000の平均分子量を有する。ブロックコポリマーの総分子量は100,000又は200,000を超えてもよく、例えば100,000でもよい。種々な多くのブロックコポリマーが本発明において有用である。特に有用なブロックコポリマーは、(A)がポリステレンであり、(B)がポリジエンであるものである。最も一般的には、ポリジエンはポリイソブレン(SIS)及びポリブタジエン(SBS)である。その他の本発明において有用なブロックコポリマーは、SBSの水素添加によって得られるステレン/エチレン/ブテン/ステレンコポリマー(SEBS)のような水素添加ブロックコポリマーである。

本発明によるブロックポリマー接着剤の組成は、接着剤系に要求される特性に応じてかなり変化する。各成分の有用な範囲は、100部のポリマー成分対40~400部の樹脂成分であることが判明した。好ましい組成は100部のポリマー成分と50~200部の樹脂である。本発明の組成物は、ワックス、酸化防止剤、可塑剤、充填剤、顔料、及びその他の粘着付与剤のような従来的に使用されているその他の成分も含むことができる。

上述の理論及び以下の実施例は粘着付与剤樹脂の製造に係るものであるが、上述の新規な水素添加プロセスはその他の多くの用途において使用される炭化水素樹脂を水素添加するのに使用できることは理解されるだろう。

従って、本発明は、熱重合され水素添加された炭化水素粘着付与剤樹脂であって、ステレン、ステレンのアルキル置換誘導体、インデン、及びインデンのアルキル

置換誘導体、インデン、及びインデンのアルキル

置換誘導体、インデン、及びインデンのアルキル

置換誘導体を含むビニル芳香族流れ；シクロペンタジエン及びシクロペンタジエンのアルキル置換誘導体のモノマー、二量体、及び共二量体を含む環式ジエン流れ；及び所望によりC₁～C₄、非環式ジエン流れの混合物から成る供給原料のコポリマーである、粘着付与剤樹脂を提供する。

特に、本発明は、熱重合され水素添加された炭化水素粘着付与剤樹脂であって、スチレン、インデン、及びそれらのアルキル置換誘導体を含むビニル芳香族流れの100部；シクロペンタジエン及びシクロペンタジエンのアルキル置換誘導体のモノマー、二量体、及び共二量体を含む環式ジエン流れの10乃至1000部；及び所望によりC₁～C₄、非環式ジエン流れの0乃至100部の混合物から成る供給原料のコポリマーである、粘着付与剤樹脂を提供する。

さらに、炭化水素樹脂の製造方法であって、炭化水素樹脂がオレフィン系希釈剤の存在下に水素添加されて優れた色特性を有する炭化水素樹脂をもたらす方法を提供することも本発明の目的である。特に、本発明は、100部の樹脂が5乃至100部のオレフィン系希釈剤の存在下に水素添加される、炭化水素樹脂の製造方法を提供する。

本発明の別の2つの目的は、本発明の樹脂を含有するブロックコポリマー接着剤系及びエチレン-不飽和エステルコポリマー接着剤系を提供することである。

実施例2

第I表に示すビニル芳香族流れと環式ジエン流れとを混合して、100部のビニル芳香族流れと34部の環式ジエン流れを含む供給原料を形成した。この供給原料を第II表に示す条件で重合し水素添加した。この水素添加樹脂は、143℃の軟化点と13.4のセイボルト色度を有していた。この未水素添加樹脂と水素添加樹脂のその他の特性を第II表に示す。この水素添加樹脂の接着剤性能データを第III表に示す。

実施例3

第I表に示すビニル芳香族流れと環式ジエン流れを追加の非反応性成分であるトルエンと混合して、100部のビニル芳香族流れ、100部の環式ジエン流れ、及び50部のトルエンを含む供給原料を得た。この供給原料を第II表に示す条件で重合し水素添加した。この水素添加樹脂は、145℃の軟化点と23.7のセイボルト色度を有していた。この未水素添加樹脂と水素添加樹脂のその他の特性を第II表に示す。SBSに基づく組成物におけるこの水素添加樹脂の接着剤性能データを第III表に示す。

実施例4

第I表に示すビニル芳香族流れと環式ジエン流れを追加のC₄、非環式ジエン流れ（その組成は第IV表に示す）と混合して、100部のビニル芳香族流れ、47部の環式ジエン流れ、及び11部の非環式ジエン流れを含む供給原料を得た。この供給原料を第II表に示す条件で重合し水素

本発明を以下の実施例によってさらに説明するが、これらの実施例は説明のためのもののみであり、特に指示しない限りは、本発明の範囲を限定するためのものではないことは理解されるだろう。

実施例1

第I表に示すビニル芳香族流れと環式ジエン流れとを混合して、100部のビニル芳香族流れと67部の環式ジエン流れを含む供給原料を形成した。得られた供給原料を真空でガスシールし、110℃の温度で2時間熱重合した。重合に続いて、樹脂溶液を110℃で水蒸気ストリップし、第II表に示されている特性を有する暗色の樹脂を54%の収率で回収した。

この樹脂を溶媒希釈剤【パーソル (Versol)】及びオレフィン系希釈剤と混合して、100部の樹脂；167部の溶媒希釈剤；及び19部のC₄モノオレフィン希釈剤を含む混合物を得た。この混合物を110℃の入口温度と240気圧の水素圧を有する水素添加反応器に1.0 VVHの液体体積処理量と200 VVHの気体体積処理量で通した。オレフィン系希釈剤と樹脂の発熱的水素添加は水素添加反応器を145℃のピーク温度まで昇温した。得られた水素添加樹脂溶液を110℃で水蒸気ストリップした。142℃の軟化点と23.9のセイボルト色度を有する水素添加樹脂のこのサンプルは、第II表に示す特性も示した。SBSに基づく組成物におけるこの水素添加樹脂の接着剤性能データを第III表に示す。

添加した。この水素添加樹脂は、93℃の軟化点と23.0のセイボルト色度を有していた。この未水素添加樹脂と水素添加樹脂のその他の特性を第III表に示す。SBSに基づく組成物におけるこの水素添加樹脂の接着剤性能データを第III表に示す。

実施例5

第I表に示すビニル芳香族流れと環式ジエン流れを実施例1と同様にして混合し、その後、第II表に与えられている条件下に重合し水素添加した。得られた樹脂の特性も第II表に示す。EVAに基づくホットメルトの包装及び組み立て用途におけるこのサンプルの接着剤性能データを第V表に示す。

実施例6（比較例）

第I表に示すビニル芳香族流れと環式ジエン流れを実施例1と同様にして混合し、その後、実施例5と同様にして重合し第II表に示す条件で水素添加した。得られたストリップされた樹脂を溶媒希釈剤とのみ混合し、オレフィン系希釈剤とは混合しなかった。この混合物を110℃の入口温度と240気圧の水素圧を有する水素添加反応器に1.0 VVHの液体体積処理量と200 VVHの気体体積処理量で通した。オレフィン系希釈剤をとみなない樹脂の発熱的水素添加は水素添加反応器を141℃のピーク温度まで昇温した。得られた水素添加樹脂溶液を110℃で水蒸気ストリップした。141℃の軟化点と14.9のセイボルト色度を有する水素添加樹脂のこのサンプルは、第II

表に示す特性も示した。

実施例 7

第 I 表に示すビニル芳香族流れと環式ジエン流れとを混合して、100部のビニル芳香族流れと11部の環式ジエン流れを含む供給原料を形成した。この供給原料を実施例 1 と同様にして重合し水素添加した。重合と水素添加の条件並びにそのままの樹脂特性を第 II 表に示す。高スチレン含有率の S I S に基づく組成物におけるこの水素添加樹脂の接着剤性能データを第 VI 表に示す。

実施例 8~14

実施例 8~14 は本発明の樹脂のさらに別の例を与える。重合された環式ジエン流れとビニル芳香族流れの組成を第 VII 表に示す。環式ジエン流れとビニル芳香族流れを第 VIII 表に記載した割合で含む供給物流れを 215 乃至 275℃で 1.5 時間熱重合した。粘度を調節するためにトルエンを加えた。

実施例 8~14 によって製造した樹脂にフラッシュ蒸留と水素気ストリッピングを施し、未反応物質と低分子量オリゴマーを除去した。この樹脂は、115 乃至 125℃の軟化点、プロトン NMR で測定して 6~14% の芳香族水素の芳香族性、及び 10 乃至 16 のガードナー色度を有していた。この樹脂の特性を第 VIII 表に詳細に示す。

実施例 8~14 からのストリップされた樹脂を、オレフィン系希釈剤（第 IX 表）とともにエクソル (Exsol) D40 溶媒に再溶解して、30 重量%の樹脂、15~20 重量%

のオレフィン系希釈剤、及び 10~55 重量%の溶媒希釈剤（エクソル D40）を含む水素添加用供給物を得た。得られた水素添加溶液を 150℃で水素気ストリップした。110~130℃の軟化点を有するこれらの水素添加樹脂は、第 VIII 表に示されているような特性も示した。

実施例 15~17 (比較例)

実施例 15~17 は、水素添加用供給物中においてオレフィン系希釈剤を使用しないで得られた水素添加炭化水素樹脂の製造に關するさらに別の比較例を与える。これらの樹脂は、第 VIII 表の比較例 14~16 に示されているようにして製造した。これらの例の各々において、オレフィン系希釈剤を使用しない水素添加から、劣った初期の色と劣った熱安定性を有する樹脂が得られた。

実施例 11~14

実施例 11~14 は、本発明の樹脂を含む追加のブロックコポリマー接着剤組成物を与える。

これらの樹脂を含む S B S ブロックコポリマー接着剤組成物を第 X 表に記載したようにしてブレンドした。これらの接着剤組成物の特性を第 X 表に示す。

これらの樹脂の性質を以下の表で説明する。樹脂は、以上の例の樹脂と同じか又はそれらに基づくものである。異なる軟化点に反映される全ての相違は異なるストリッピング条件によるものである。さらにチップング (chipping) することによってさらに高い軟化点が得られる。

第 I 表

ビニル芳香族流れ成分	重量%
スチレン	7
スチレンのアルキル誘導体	30
インデン	13
インデンのアルキル誘導体	9
非反応性成分	41
合計	100
環式ジエン流れ成分	重量%
ジシクロペンタジエン	17
シクロペンタジエン/ C, 非環式ジエン共二量体	15
メチルシクロペンタジエン/ C, 非環式ジエン共二量体	4
シクロペンタジエン	2
シクロペンタジエン/ C, 非環式ジエン共二量体	1
その他	1
合計	100

第 II 表

	実施例番号						
	1	2	3	4	5	6	7
重合							
供給物:							
芳香族 ¹ (部)	100	100	100	100	100	100	100
環式ジエン ¹ (部)	67	34	300	67	67	67	67
トルエン (部)	-	-	60	-	-	-	-
非環式ジエン (部)	-	-	-	19	-	-	-
条件:							
温度 (℃)	270	275	270	270	275	270	270
時間 (分)	120	150	90	120	150	150	120
収率 (wt%)	56	55	54	50	55	60	50
環球式軟化点 (℃)	107	99	156	90	100	90	107
芳香族性 ²	14	17	6	15	15	14	14
GPC 分子量							
M _w	510	512	533	442	484	582	510
M _w /M _n	2.5	2.4	2.8	2.3	2.6	2.9	2.5
M _n	1243	1244	1408	1072	1239	1244	1242
ガードナー色度	16+	18+	13+	15+	16+	16+	16+

(第II表続き)

第 III 表

	実施例番号						
	1	2	3	4	5	6	7
水素添加							
供給物:							
樹脂 (部)	100	100	100	100	100	100	100
2,6-ジメチルナフテン系香料 (部)	19	83	83	19	17	-	19
非ナフテン系香料 ³ (部)	167	150	150	157	233	-	-
条件:							
入口温度 (°C)	220	200	205	190	230	220	220
ピーク温度 (°C)	305	309	310	305	308	267	305
液体体積処理量 (VVK)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
気体体積処理量 (VVB)	200	200	200	210	200	210	200
収率 (wt%)	32	24	30	28	27	28	32
環状式軟化点 (°C)	102	103	105	92	103	109	102
芳香族性 ²	10	12	3.0	9	8	11	10
G.P.分子重							
M _v	466	479	423	429	540	578	466
M _v /M _n	2.1	1.9	2.4	1.9	2.0	2.2	2.1
M _n	1003	962	960	897	952	1099	1003
ガラス転移温度 (°C) ⁴	52	52	51	44	58	59	53
セイボルト色度	28.9	23.4	29.7	29.0	28.7	14.9	28.9
熱安定性 ⁵ (d + 1)-色度	1.5	5.4	<1.0	1.3	<1.0	7.4	1.5

1 第I表参照

2 プロトンNMRによる芳香族水素のパーセント

3 パーソル

4 示差走査熱量計で測定したガラス転移温度

5 空気中177°Cで5時間樹脂を老化させた後測定したガードナー色度

SBSに基づく組成物¹中の樹脂接着剤性能データ

	実施例番号			
	1	2	3	4
剥離強度 (ポンド/インチ)				
ステンレス鋼に対して	4.5	4.1	9.2	3.8
ポリエチレンに対して	3.2	3.1	9.1	2.0
90° タック (ポンド/インチ)				
ステンレス鋼に対して	3.9	3.1	0	3.0
ポリケンタック、g	715	447	100	1787
剪断接着破壊				
温度 2、°C				
ステンレス鋼に対して	63	61	62	63
178° 定着力³ (時間)				
ステンレス鋼に対して	1.1	1.0	0.1	0.4

1 接着剤組成: 100 部の樹脂

45 部のステレオン (Styron)

840A SBS

36 部のタフロ (Telflo) 6056 油

2 部のイルガノックス

(Irganox) 1010

2 1000 g の重量

3 2000 g の重量

第 IV 表

C ₁₀ 非環式ジエン流れ成分	重量%
トランス-ペンタジエン-1,3	17
シス-ペンタジエン-1,3	11
その他の環式又は非環式ジエン	5
モノ-オレフィン類	28
パラフィン	39
合計	100

第 V 表

EVAに基づく組成物中の実施例5の樹脂接着剤

性能データ

	組成物 ¹	組成物 ²
	A	B
剥離強度 (ポンド/インチ)		
アルミニウム鋼に対して	5.07	-
ポリエチレンに対して	-	-
剪断接着破壊		
温度 (°C)	84	63
剥離-破壊温度 (°C)		
ポップオープン (Pop open)	104	63
温度 (°C)		
粘度 (センチポアズ、177°Cで)	5050	2300
溶解色 (ガードナー)	1	1
スキニング (%) ³	0	0
引張り強度 (psi)	-	600

1 接着剤組成 100 部の樹脂

87 部のエクスコレン (Excoren)

01 1150 (エチレン-酢酸ビ

ニルコポリマー)

50 部のエスコマー (Escomar)

E101 (ワックス)

第 VI 表

12 部のケイドール油 (Kaydol oil)

1 部のイルガノックス 1010

- 2 接着剤組成 100 部の樹脂
- 67 部のエクスコレン GL 7750
- 58 部のアリストワックス (Aristowax) 165
- 0.5 部のイルガノックス 1010
- 0.5 部のマーク (Mark) 33
- 3 空気中 350°F (176.1℃) で 96 時間組成物を加熱した後。

樹脂接着剤性能データ

S I S に基づく組成物中の実施例 7¹

圧着接着剤試験方法	実施例 7
転がりボール (Rolling ball) タック (ca)	1.5
180° 剥離強度 (ポンド/インチ)	
ステンレス鋼に対して	4.1
ポリエチレンに対して	1.1
90° タック (ポンド/インチ)	
ステンレス鋼に対して	1.0
剪断接着破壊 温度 ² (℃)	
ステンレス鋼に対して	11
ホットメルト接着剤試験方法	
T-剥離強度 (ポンド/インチ)	
アルミニウム鋼に対して	1.4
ポリエチレンに対して	1.1
剪断接着破壊 ³	
温度 (℃)	
アルミニウムに対して	11

- 1 接着剤組成: 100 部の樹脂
100 部のソル (Sol) T1930
22 部のケイドール油
1 部のイルガノックス 1010
- 2 1000g の重量
- 3 500g の重量

第 VII 表

ビニル芳香族流れ成分	重量%
スチレン	1
スチレンのアルキル誘導体	33
インデン	19
インデンのアルキル誘導体	2
非反応性成分	45
合計	100

環式ジエン流れ成分	重量%	
	A	B
ジシクロペンタジエン	58	89
シクロペンタジエンノ	1	3
C, 非環式ジエン共二量体		
シクロペンタジエンノメチル	10	6
シクロペンタジエン共二量体		
非反応性成分	30	2
合計	100	100

実施例番号	比較例			実施例番号	比較例		
	11	12	13		11	12	13
供給物組成 (g)							
環式ジエン 1 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 1 (g)	100	100	100	100	100	100	100
トルエン (g)	50	50	50	50	50	50	50
プロセス条件							
温度 (℃)	210	210	210	210	210	210	210
時間 (分)	150	150	150	150	150	150	150
水素添加剤の組成							
温度 (℃)	210	210	210	210	210	210	210
ガドリン化 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 1 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 2 (g)	100	100	100	100	100	100	100
樹脂の水素添加							
入口温度 (℃)	210	210	210	210	210	210	210
ピーク温度 (℃)	210	210	210	210	210	210	210
水素添加剤特性							
樹脂収率 (wt%)	91	91	91	91	91	91	91
樹脂収率 (wt%)	91	91	91	91	91	91	91
ガドリン化 (wt%)	91	91	91	91	91	91	91
ガドリン化 (wt%)	91	91	91	91	91	91	91
ガドリン化 (wt%)	91	91	91	91	91	91	91
芳香族 1 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 2 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 3 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 4 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 5 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 6 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 7 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 8 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 9 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 10 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 11 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 12 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 13 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 14 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 15 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 16 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 17 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 18 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 19 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 20 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 21 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 22 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 23 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 24 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 25 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 26 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 27 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 28 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 29 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 30 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 31 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 32 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 33 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 34 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 35 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 36 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 37 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 38 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 39 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 40 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 41 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 42 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 43 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 44 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 45 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 46 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 47 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 48 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 49 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 50 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 51 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 52 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 53 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 54 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 55 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 56 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 57 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 58 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 59 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 60 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 61 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 62 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 63 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 64 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 65 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 66 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 67 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 68 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 69 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 70 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 71 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 72 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 73 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 74 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 75 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 76 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 77 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 78 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 79 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 80 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 81 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 82 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 83 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 84 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 85 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 86 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 87 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 88 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 89 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 90 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 91 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 92 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 93 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 94 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 95 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 96 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 97 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 98 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 99 (g)	100	100	100	100	100	100	100
芳香族 100 (g)	100	100	100	100	100	100	100

- 1 プロトン NMR による芳香族水素のパーセント
- 2 115℃で 5 時間; 全てのサンプルを 0.1% の HCl で処理する; 1g の樹脂; 非反応性成分

第 IX 表

非環式ジエン混れ成分

	重量%
C ₄ オレフィン	5
C ₅ オレフィン	21
C ₆ オレフィン	15
ジオレフィン	4
パラフィン	26
不明のもの	29
合計	100

第 X 表

接着剤性能

組成

ステレオン (Stearon) 840 A	100部
樹脂	120部
プリモール (Primal) 352	40部
イルガノックス 1010	0.5部
イルガノックス PS 840	0.5部
イルガノックス 885	0.5部

性能データ

実施例

	19	20	11
粘度 (CPS、175℃で)	15000	16000	15600
ボールタック (cm)	5	6	5.5
ループ (Loop) タック (H/インチ)	8	10	5
引き剥がし粘着力 (g/cm)	400	480	300
熱間剪断 (Hot shear) (℃/分)	23/50	5/60	15/50
剪断接着破壊 温度 (℃)	70	72	72

実施例11の樹脂は実施例9に従って製造したが、より低い94℃の軟化点、21のセイボルト色度、及び 1.1の芳

香族性を有していた。

実施例19の樹脂は実施例14のものである。

実施例20の樹脂は実施例14のものであるが、ストリッピング条件が異なるために、105℃の軟化点、27のセイボルト色度、及び 1.3の芳香族性を有していた。

要 約

熱重合され水素添加された炭化水素樹脂と炭化水素樹脂の新規な水素添加方法。この樹脂は、ステレン、インデン、及びそれらの誘導体、環式ジエンのモノマー及び二量体、及び所望により非環式ジエンの混合物である供給物のコポリマーである。炭化水素樹脂の水素添加方法は、水素添加反応温度を上昇させ水素添加効率を改善するオレフィン系希釈剤の存在下に樹脂を水素添加する方法である。この樹脂は、ブロックコポリマー及びエチレン-不飽和エステルコポリマー接着剤系において有用である。

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER OF Several Publications Concerned, Indicate in * According to the Classification of the IPC or of such other classification as may be applicable		PCT/US 91/010101
IPC ⁵	C 08 F 8/00, C 08 F 8/04, C 09 J 109/00, C 08 L 57/00	
2. FIELD OF INVENTION Name of the Invention as Entered in the International System		
Extension from Item 1 C 08 F 8/00, C 08 F 240/00, C 09 J 109/00, C 08 L 57/00		
3. Description of the Invention In the form that such Descriptions are required in the PCT/US 91/010101		
4. SUMMARY OF THE INVENTION Category * Claims of the Invention, * with reference, when appropriate, to the relevant paragraphs * Substantive Claims in *		
A	US. A. 4 450 724 (TSUCHIYA et al.) 17 July 1984 (17.07.84), see claims 1-4, 6-9; column 3, lines 24-35; examples.	1.3-7, 9.10, 12.13, 16
A.P	EP. B1. G 260 001 (DOKON CHEMICAL PATENTS INC.) 22 November 1990 (22.11.90). see claims 1.3.10-16; page 3. 33-50; page 6, lines 5. 26-34. (cited in the application)	3.1-6, 8.10, 12.14- 18
A	US. A. 4 714 749 (MUGNES et al.) 22 December 1987 (22.12.87). see claim 1; examples.	1.4-6, 14.18
A	US. A. 4 514 554 (MUGNES et al.) 30 April 1985 (30.04.85). see claims 1.2.4.	1.4-6, 14.18
* Several references to the International System are indicated in the following table. The references are indicated in the following table. The references are indicated in the following table.		
* Several references to the International System are indicated in the following table. The references are indicated in the following table. The references are indicated in the following table.	* Several references to the International System are indicated in the following table. The references are indicated in the following table. The references are indicated in the following table.	
5. SUMMARY OF THE INVENTION Date of the Actual Commission of the International Bureau Date of the actual commission of the International Bureau Report		
02 May 1991		30.05.91
European Patent Office		European Patent Office
European Patent Office		European Patent Office

111. DOCUMENTS CONTINUED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Citation	Extent of Exemption, if other information, source identification, of the document is exempt	Page-one to Page two
	6: examples. --	
A	US. A. 4 824 521 (LUVINN) 25 April 1989 (25.04.1989), see claims 1. 9.11. --	1.3-5
A	US. A. 4 717 749 (TANG et al.) 5 January 1988 (03.01.88), see claims 1,7; column 2, lines 51-66. --	1.14. 15.18

Form DOT/118 (11/81) (Rev. 10/81)

ANNEXE	ANNEXE	ANNEXE
Das internationale Recherchen- bericht über das internationale Patentanmeldung Nr.	Is the International Search Report to the International Patent Application No.	Le rapport de recherche inter- national relatif à la demande de brevet international n°

DETENTION: 01/11/2014 08:45:14

In dieser Anhang sind die Mitglieder der Politischen der 10. der genannten internationalen Recherchen der aufgeführten Personen nachgeordnet. Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und es folgen eine Liste.

This Annex lists the patent family members relating to the patent examined in the above-mentioned international search report. The Office is in no way liable for those particulars which are given merely for the purpose

Le présent guide indique les
moyens de la famille en savoirs
personnels des documents de brevets et des
sans le recours de recherche inter-
national pour les brevets. Les recher-
ches fournies sont connues à titre infor-
matif et n'engagent pas la responsabilité
de l'Office.

[illegible]

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号
C 08 L 23/08	L D J	7107-4 J
C 09 J 11/08	J B C	6770-4 J
123/08	J C B	7107-4 J
	J C J	7107-4 J
153/02	J D J	7142-4 J
157/00	L M J	6770-4 J
⑦発明者	ヘントジス、ジョージ・ステイ ーブン	アメリカ合衆国、70808ルイジアナ州バトン・ルージュ、ストーン レイ・ドライブ 1012
⑦発明者	マロア、セルジュ・モイス・ヨ ゼフ・ビエール	フランス国、76190 イプト、ボビール・レ・バオン、ラ・チャペ ル・サン・ジール (番地なし)
⑦発明者	リッツ、ロナルド・ジョージフ	アメリカ合衆国、70816ルイジアナ州バトン・ルージュ、ディアバ ス・ウェイ 12940

平成 6. 2. 18 発行

手 続 補 正 書

特許法第17条第1項又は第17条の2の規定
による補正の掲載平成 3年特許願第505133号(特表平 5-
504592号、平成 5年 7月15日発行公表特許
公報)については特許法第17条第1項又は第17条の2
の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。

Int.Cl. ⁸	識別 記号	序内整理番号
C08F 240/00	MPV	8416-4J
8/04	MGB	7167-4J
C08L 23/08	LCP	7107-4J
	LDJ	7107-4J
C09J 11/08	JBC	7415-4J
123/08	JCB	7107-4J
	JCJ	7107-4J
153/02	JDJ	7142-4J
157/00	LMJ	7415-4J

- 1 明細書中第4頁6行「粘着付与剤樹脂の使用」を
「粘着付与剤樹脂の製造」に訂正する。
- 2 同第9頁15行「未水素添加状態のに対して」を「未
水素添加状態に対して」に訂正する。
- 3 同第10頁23行「150乃至300℃」を「150乃至350
℃」に訂正する。
- 4 同第20頁10行「比較例14~16」を「比較例15~17」
に訂正する。
- 5 同第23頁の(第Ⅱ表続き)を以下の通り訂正する。

(第Ⅱ表続き)

	実施例番号						
	1	2	3	4	5	6	7
水素添加							
供給物:							
樹脂(部)	100	100	100	100	100	100	100
4-β(シネチン)系(部)	10	33	33	29	77	-	19
非4-β(シネチン)系(部) ³	167	150	150	157	233	-	-
条件:							
入口温度(℃)	220	200	205	190	220	220	220
ピーク温度(℃)	305	300	310	305	305	267	305
液体体積処理量(VPR)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
気体体積処理量(VPR)	200	200	200	200	200	200	200
収率(%)	92	94	90	90	97	90	92
環球式軟化点(℃)	102	103	105	98	103	100	102
芳香族性 ²	10	12	2.0	9	8	11	10
GPC分子量							
M _w	460	479	423	420	540	578	466
M _w /M _n	2.1	1.9	2.4	1.9	2.0	2.2	2.1
M _n	1000	982	560	897	858	1000	1000
ガラス転移温度(T) ⁴	52	52	51	44	58	59	52
セイボルト色度	22.9	23.4	21.7	22.0	22.7	14.9	22.9
熱安定性 ⁵ ガーダー色度	1.5	5.4	<1.0	1.3	<1.0	7.4	1.5

- 1 第1表参照
- 2 プロトンNMRによる芳香族水素のパーセント
- 3 パーソル
- 4 示差走査熱量計で測定したガラス転移温度
- 5 空気中117℃で5時間樹脂を老化させた後測定したガーダー色度

平成 6. 2. 18 発行

6 同第11頁の第IX表を以下の通り訂正する。

「 第 IX 表

<u>オレフィン系希釈剤</u>	<u>重量%</u>
C ₄ オレフィン	8
C ₅ オレフィン	21
C ₆ オレフィン	15
ジオレフィン	4
パラフィン	26
不明のもの	29
合計	100

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.